

HARDENABLE COMPOSITION

Publication number: JP2000327771

Publication date: 2000-11-28

Inventor: KINO HIDEJI; OTAKA HIDETOSHI; ITO YASUSHI;
IWAKIRI HIROSHI

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- **International:** C08G65/32; C08G65/336; C08G65/00; (IPC1-7):
C08G65/336

- **European:**

Application number: JP19990138497 19990519

Priority number(s): JP19990138497 19990519

Report a data error here

Abstract of JP2000327771

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hardenable composition capable of both imparting high tensile strength to a hardened product and rapidly being hardened by including a reactive silicon group-containing polyether oligomer having at least one reactive silicon group. **SOLUTION:** This composition contains a reactive silicon group-containing polyether oligomer having at least one reactive silicon group expressed by the formula, O-R1-CH(CH3)-CH2-SiX3 [wherein R1 is a 1-20C bivalent organic group containing at least one selected from the group consisting of H, O and N; and X is OH or a hydrolyzable group (e.g. an alkoxyl such as methoxyl, ethoxyl, propoxyl, isopropoxyl or the like)], concretely e.g. O-CH2-CH(CH3)-CH2-Si(OCH3)3. The reactive silicon group-containing polyether oligomer is obtained e.g. by introducing at least one unsaturated bond into a polyether oligomer having at least one hydroxyl group, followed by reacting a compound having at least one reactive silicon group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-327771
(P2000-327771A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 65/336

識別記号

F I
C 0 8 G 65/32

キーワード(参考)
Q 4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-138497

(22) 出願日 平成11年5月19日 (1999. 5. 19)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 城野 秀治
兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17
(72) 発明者 尾高 英年
兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-36
(72) 発明者 伊藤 裕史
兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-13
(72) 発明者 岩切 浩
兵庫県神戸市西区美賀多台2丁目9-4
Fターム(参考) 4J005 AA11 BB04 BD08

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

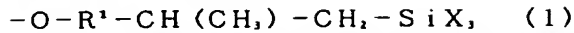
(57) 【要約】

【課題】 高引張り強度と速硬化の両方を備えた硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式(1) : $-O-R^1-CH(C_6H_5)-CH_2-SiX_3$ で表される反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

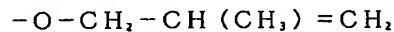


(式中R¹は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、Xは水酸基または加水分解性基を示す)で表される反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性組成物。

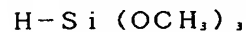
【請求項2】 R¹がCH₃であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 XがOCH₃であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性組成物。

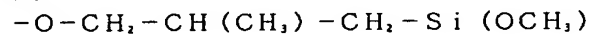
【請求項4】 次式で表される不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマー



と、反応性ケイ素基を有する化合物



とを、酸素を有する雰囲気下で、触媒、及び硫黄化合物が存在する系中で反応して得られる以下に示す反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーであることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。



【請求項5】 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの末端のうち、85%以上が反応性ケイ素基であることを特徴とする請求項4記載の硬化性組成物。

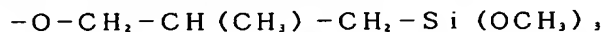
【発明の詳細な説明】

【0001】

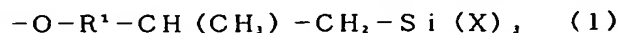
【発明の属する技術分野】本発明は、新規な反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーと特定のシラノール縮合触媒を含有する室温硬化性組成物は知られており、シーラント、接着剤等に用いられてきた。これまでの反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは、ポリマー末端に対するシリル基の導入率に限界があり、それに起因して引張り強度にも限界があった。そこで、シリル基の導入率を向上させ*



別の更に好ましい実施態様としては、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの末端のうち、85%以上が反応性ケイ素基であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。



(式中R¹は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、Xは水酸基または加水分解

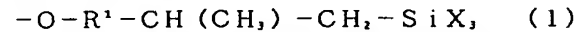
*る方法を探索したところ、シリル基の導入方法であるヒドロシリル化反応で用いる、アリル基を末端に有するポリマーを、メタリル基を末端に有するポリマーに変更する事が効果がある事を見出した。ところが、得られた高引張り強度のポリマーを用いた硬化性組成物はメタリル基に起因するメチル基の為に、初期の硬化速度が低下することが明らかになった。そのため、速硬化が要求される工業用接着剤用途等には使用する事が難しく、硬化速度の向上が必要になった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これまでの硬化性組成物より高引張り強度を有するが硬化の遅い反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを、物性の低下を防ぎつつ硬化速度を向上させた、高引張り強度と速硬化の両方を備えた硬化性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第1は、一般式(1)：



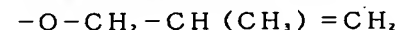
(式中R¹は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、Xは水酸基または加水分解性基を示す)で表される反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性組成物に関する。

【0005】好ましい実施態様としては、R¹がCH₃であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

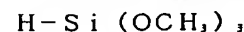
【0006】更に好ましい実施態様としては、XがOCH₃であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0007】別の好ましい実施態様としては、次式で表

される不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマー



と、反応性ケイ素基を有する化合物



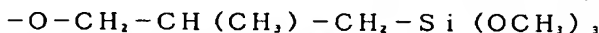
とを、酸素を有する雰囲気下で、触媒、及び硫黄化合物が存在する系中で反応して得られる以下に示す反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーであることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

※【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明すると、本発明で用いられる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは一般式(1)：

(式中R¹は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す)で表される構造を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテル系オリゴマーであればよい。

【0009】 R^1 としては水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基で、例えば $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_7H_{14}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_9H_{18}-$ 、 $-C_{10}H_{20}-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-C_6H_4-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-CH_2-$ 、 $-C(O)-C_6H_4-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-C(O)-NH-CH_2-$ 、 $-C(O)-NH-C_6H_4-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-O-CH_2-$ 、 $-C(O)-O-C_6H_4-$ 等の基が例示される。合成が容易である点で $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-NH-$ が好ましく、さらに、原料入手の容易さから、 $-CH_2-$ が特に好ましい。

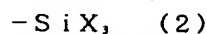


本発明のポリエーテルオリゴマーの分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が1,000から100,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの硬化物が脆くなり、100,000を超えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、ポリマーの粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,000から50,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの粘度の点から特に好ましい。

【0012】また、ポリエーテルオリゴマーの主鎖構造としては、 $-R-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 R は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに主鎖中に分岐構造を有していても良い。本発明は、例えば以下に示す種々の方法で得ることができるヒドロキシ基含有ポリエーテルを用いることができる。

【0013】本発明を得るにはアルケンオキサイド類、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイド、およびアルキルまたはアリルまたはアリールグリシジルエーテル類、具体的にはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシ

*【0010】一般式(1)で表される反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーに含有される反応性ケイ素基は一般式(2)：



で表される基が挙げられる。(式中 X は水酸基または加水分解性基を示す)

上記 X のうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

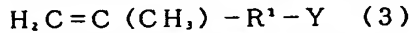
【0011】具体的には、次式で表される反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーであることが好ましい。

ジエーテル、フェニルグリシジエーテル等の2個から12個の炭素原子を有する置換または非置換エポキシを用い、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコール又は多価アルコール及び水酸基を有する各種のオリゴマーを開始剤として種々の触媒の存在下開環重合させることによって得られるポリエーテルを使用することができる。この重合の触媒としては KOH 、 $NaOH$ 等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が好ましいがそれ以外のものであってもよい。

【0014】このような、水酸基を有するポリエーテルオリゴマーから反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを製造する方法としては、公知の方法を用いればよく、たとえば、水酸基を有するポリエーテルオリゴマーに不飽和結合を導入させた後、反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0015】水酸基を有するポリエーテルオリゴマーに不飽和結合を導入する方法としては、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法などが挙げられる。例えばエーテル結

合により不飽和基を導入する場合は、ポリエーテルオリゴマーの水酸基のメタルオキシ化により-OM (MはNaまたはK)を生成した後、一般式(3)：



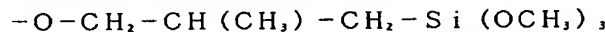
(式中R¹は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基、Yはハロゲン)で示される有機ハロゲン化合物と反応させて不飽和基を有するポリエーテルを製造する方法が挙げられる。

【0016】不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマーと反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては触媒存在下で行われるヒドロシリル化反応が挙げられる。このヒドロシリル化反応には、反応を促進させるため、酸素を有する雰囲気下での反応、硫黄化合物などの添加剤の添加が好ましい。

【0017】このヒドロシリル化反応で用いられる反応性ケイ素基を有する化合物とは、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に1個以上有し、かつ1個以上のSi-H基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば下記一般式

(4)で表される化合物が挙げられる。一般式(4)：

$H-SiX_3$ (4)
(Xは、上記一般式(1)で記載した基と同様のものである)具体的には、トリクロルシラン；トリメトキシシラン、トリエトキシシランの如きアルコキシシラン類；トリアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；トリ*



がより好ましい。

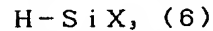
【0019】更に本発明においては、得られるシリル基中の加水分解性基Xを他の加水分解性基に変換することができる。特にX基がハロゲンである場合には水分による硬化に際し刺激臭の強いハロゲン化水素を発生させるので他の加水分解性基に変換することが好ましい。変換しうる加水分解性官能基としてはアルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基などが挙げられる。ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えばアルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類、③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類、④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体例に挙げられる。特に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせたアルコール

*ス(アセトキシメート)シランの如きケトキシメートシラン類；トリス(イソプロペノキシ)シランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

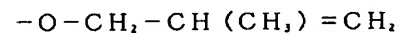
【0018】上記ヒドロシリル化反応の具体例としては、一般式(5)：



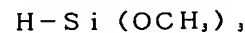
(R¹は前記と同じ)で表される不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマーと、一般式(6)：



(Xは上記一般式(1)で記載した基と同様のものである)で表される反応性ケイ素基を有する化合物とを酸素を有する雰囲気下、触媒、及び硫黄化合物が存在する系中で反応して得られる反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーが好ましく、更に次式で表される不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマー



と反応性ケイ素基を有する化合物



とを酸素を有する雰囲気下で、触媒、及び硫黄化合物が存在する系中で反応して得られる以下に示す反応性ケイ素基を有する反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー

類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行うことができ好ましい結果が得られる。同様にアシロキシ基に変換する方法としては、①酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類、②無水酢酸のような酸無水物、③カルボン酸類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミノオキシ基に変換する方法としては、①N、N-ジメチルヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミン、N、N-メチルフェニルヒドロキシルアミン及びN-ヒドロキシルピロリジンのようなヒドロキシルアミン類、②ヒドロキシルアミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミド基に変換する方法としては、①N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N-メチルフェニルアミン及びピロリジンの如き1級および2級アミン類、②1級及び2級アミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様に酸アミドに変換する方法としては、①アセトアミド、ホルムアミド及びプロピオンアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類、②該酸アミド類のナトリウム塩、カリウム塩

及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。；アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；N-オクチルメルカプタン、 α -ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを組み合わせた反応系を使用すれば、それぞれケトキシメート基およびメルカプト基に一部変換させることができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシ基に変換させることができる。上述した如くハロゲン官能基の場合だけ、他の加水分解性官能基に変換するのではなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用することも可能である。

【0020】本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応は、通常10～150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの溶剤を用いることができる。

【0021】不飽和結合を導入したポリエーテルオリゴマーと反応性ケイ素基を有する化合物との反応において用いる触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロキサン、環状シロキサンが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル1, 3-ジビニルジシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例としては、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1, 9-デカジエンが特に好ましい。

【0022】なお白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号に開示されている。

【0023】触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基1モルに対して白金触媒を 10^{-1} から 10^{-6} モル使用することが好ましく、更に好ましくは 10^{-3} から 10^{-6} モルの範囲で使用することができる。触

媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

【0024】ヒドロシリル化反応の反応促進という点では、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平8-283339）や硫黄化合物の添加を行うのが好ましい。硫黄化合物の添加は高価な白金触媒の増量などに伴うコストアップや残留触媒の除去などの問題を起こさず製造時間の短縮を可能とし製造コスト削減、さらには生産性のアップに寄与する。硫黄化合物としては硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、チオケトン等が挙げられ、特に硫黄が好ましいがこれに限定されるものではない。液相反応系に硫黄化合物を添加するには、例えば反応液や溶媒の一部にあらかじめ硫黄化合物を溶解混合してから全体に一樣に分散することができる。例えばトルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に硫黄化合物を溶解してから添加することができる。

【0025】硫黄化合物の添加量については、例えばその量が金属触媒モル数を基準として0.1～10倍量、もしくはアルケニル基のモル数を基準として0.002～0.1倍量、あるいは反応液全体重量を基準として1～500ppmであるような範囲で設定することができる。添加量が少ないと本発明の効果が十分に達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎる場合には触媒活性を低下させたり、反応を阻害するような問題が起こる場合もあり、添加量を適切に選定することが好ましい。

【0026】本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下でも行うことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることが好ましい。また、特に高分子化合物のヒドロシリル化を行う場合においては、液状化や粘度低下のために溶媒を用いる方法が好ましい。高分子化合物の製品化工程において加えられる可塑剤を反応溶媒とすることもできる。このような可塑剤としては例えば、ポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル等の炭化水素系化合物、BAA-15（大八化学）、P-103、W320（大日本インキ）、PN-150（アデカアールガス）などのアジピン酸エステル化合物、TOTM、TITM（新日本理化学）、W-700（大日本インキ）などのトリメリット酸エステル系化合物、NS-100、NM-26、NP-24、PS-32、PW-32、PX-32（出光興産）などの石油系プロセスオイル類、アルケン-68（日石油洗剤）、B

F-1000 (アデカーガス)、KE-828 (荒川化学)、DOTP (新日本理化学) などが好ましく、加熱減量が小さいといった点で、アルケン-68、PS-32、PW-32、PX-32、DOTP、NS-100、TOTMなどが特に好ましいが必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0027】本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応において、ヒドロシリル化反応を行う際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみからなってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応を行う際には、可燃性物質取扱いの安全性の観点から反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することがある。しかしながら、反応器気相部を窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下行った場合には、ヒドロシリル化の反応系条件によっては反応速度が低下する場合もある。

【0028】本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応では、反応器気相部の酸素濃度を爆発性混合組成を回避する値に設定することにより、酸素存在下で安全にヒドロシリル化反応を促進することができる。反応器気相部の酸素濃度は、例えば0.5~10%とすることができる。さらにヒドロシリル化反応においてポリエーテルオリゴマー、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス{メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えばフェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることもできるがこれらに限定されるものではない。

【0029】本発明の製造方法により、反応性ケイ素含有基の数が平均してポリエーテルオリゴマーの末端数の85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素含有ポリエーテルオリゴマーを得ることが可能である。シリル化率の測定方法は種々の方法が考えられるが、現在のところNMRによる測定方法によって正確な値を得るこ

とができる。NMRにより反応性ケイ素含有基の導入された末端と導入されていない末端の比率を算出することでシリル基導入率を求めることができる。

【0030】本発明の反応性ケイ素含有ポリエーテルオリゴマーは、シラノール縮合触媒と混合物させることにより、大気中の水分により常温で硬化し、金属、ガラスなどに密着性の良い塗膜を与え、建造物、航空機、自動車等の被膜組成物、密封組成物、塗料組成物、接着剤組成物として有用である。

【0031】シラノール縮合触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサライドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリアタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。これらの内、特にオクチル酸スズ、ラウリン酸スズ、フェルザチック酸スズなどの有機カルボン酸のスズ(II)塩、ナフテン酸鉄が好ましい。

【0032】これらのシラノール縮合触媒の使用量は、オキシアルキレン重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.1~10重量部程度が更に好ましい。オキシアルキレン重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、

好ましくない。一方、オキシアルキレン重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0033】本発明の硬化性組成物は、必要に応じ種々の可塑剤、充填剤、溶剤、アミノシラン等の接着性付与剤、脱水剤、その他の添加剤などを添加することができる。

【0034】前記可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類やジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類やトリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤やポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類やポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類等が挙げられる。

【0035】特に組成物の貯蔵安定性、貯蔵後の硬化速度の低下を防ぐためポリエーテル類の使用が好ましい。

【0036】これら可塑剤は単独もしくは混合して使用できる。これらの可塑剤は反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー100重量部に対して20~400重量部程度使用する。

【0037】前記充填剤の具体例としては、例えば、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、無水ケイ酸、石英粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の無機充填剤や粉末ゴム、再生ゴム、熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレン等の中空体等が有機充填剤としてあげられる。これらの充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。充填剤の使用量は作業性の点から(A)成分のポリエーテルオリゴマー100重量部に対して3~300部程度が好ましく、10~150部程度が更に好ましい。前記溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン等のケトン類のごとき非反応性の溶剤が挙げら

れ、このような溶剤であれば特に限定はない。

【0038】前記接着性付与剤の具体的な例としては、アミノ基含有アルコキシシラン又はアミノ基置換アルコキシシラン誘導体化合物が好ましい。

【0039】アミノ基含有アルコキシシラン又はアミノ基置換アルコキシシラン誘導体を具体的に例示すると、 $H_2N(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_nNH(CH_2)_mNH(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、等のアミノ基置換アルコキシシラン及び、上記アミノ基置換アルコキシシランと $CH_2(O)CHCH_2O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、の様なエポキシシラン化合物との反応物又は、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_nSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、の様なメタクリルオキシシラン化合物との反応物が挙げられる。アミノ基置換アルコキシシランとエポキシシラン化合物又は、アクリロイルシラン化合物との反応は、アミノ基置換アルコキシシラン1モルに対し、当該シラン化合物を0.2~5モルを混合し室温ないし180℃の範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得ることができる。

【0040】上記アミノ基置換アルコキシシラン又は、アミノ基置換アルコキシシラン誘導体化合物は、末端に架橋可能な加水分解性シリル官能基を有するポリエーテル重合体100重量部に対し0.01~20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部未満では期待される接着性が発現しにくいし、20重量部をこえると硬化後のゴム物性に悪影響を与えるからである。

【0041】前記脱水剤の具体的な例としては、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー中のケイ素基よりも H_2O と反応し易いケイ素原子に結合した加水分解性基を有するものがよく、通常は分子量300以下のものが好ましい。

【0042】加水分解性官能基としては、アルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミノオキシ基、アミド基、アルケニルオキシ基等が例示できる。又、置換基としてはエポキシ含有基、アミノ含有基、アクリル含有基、メルカプト含有基等が例示できる。このような化合物を具体的に例示すると、 $Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OAc)_3$ 、 $CH_3-Si[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 、 $CH_3Si[N(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 、 $CH_3Si[N(CH_3)(C_2H_5)Ac]_3$ 、 $CH_3Si[OC(C_2H_5)=CH_2]_3$ 、 $CH_2(O)CHCH_2O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2(O)CHCH_2O(CH_2)_nSi(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2CH_2Si(O$

CH_2CH_2), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $\text{HS}(\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $\text{HS}(\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 等が挙げられる。これら脱水剤は単独もしくは混合して使用できる。これらの脱水剤は反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー100重量部に対して0.01~20重量部程度使用するのがよい。前記その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ペントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の老化防止剤等が挙げられる。

【0043】本発明の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを含有する硬化性組成物の製造法は特に限定されず、例えば反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーおよび硬化触媒、その他の添加剤等を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて混練りする方法、溶剤を用いて各成分を溶解させ混合する等の通常の方法が採用されうる。またこの組成物は1液型あるいは2液型いずれの組成物とすることも可能である。

【0044】

【実施例】本発明をより一層明らかにするために、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

1Lオートクレーブに両末端がメタリル基である分子量10,000の2官能ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8% O_2/N_2 で容器内を置換した。これに対して硫黄(1重量%のトルエン溶液)25 μl 、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のキシレン溶液)56 μl を加えた後、トリメトキシシラン27.9gを滴下した。その混合溶液を90℃で5時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(a)を得た。得られた反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(a)の数平均分子量は約10,000であった。

合成例2

1Lオートクレーブに両末端がメタリル基である分子量10,000の2官能ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8% O_2/N_2 で容器内を置換した。これに対して硫黄(1重量%のトルエン溶液)25 μl 、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のキシレン溶液)56 μl を加えた後、ジメトキシメチルシラン24.2gを滴下した。その混合溶液を90℃で5時間反応させた後、未反応のジメトキ

シメチルシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(b)を得た。得られた反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(b)の数平均分子量は約10,000であった。

合成例3

1Lオートクレーブに両末端がアリル基である分子量10,000のポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体30 μl (白金換算で3重量%のキシレン溶液)を加えた後、ジメトキシメチルシラン9.0gを滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(c)を得た。得られた反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(c)の数平均分子量は約10,000であった。

実施例1
反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(a)を用いて表1に示す配合の硬化性組成物を作成した。得られた硬化性組成物より3mm厚のシートを作成し硬化させた後JIS3号ダンベルを打ち抜いた。得られたJIS3号ダンベルの引張り強度(100%引張り応力)を測定し、その結果を表2に示す。

実施例2

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(a)を用いて表1に示す配合の硬化性組成物を作成した。得られた硬化性組成物より3mm厚のシートを作成し、表面をスパチュラで触っても配合物が付着しなくなるまでの時間(皮張り時間)を測定し、その結果を表2に示す。

比較例1

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(b)、(c)を用いて表1に示す配合の硬化性組成物を作成した。得られた硬化性組成物より3mm厚のシートを作成し硬化させた後JIS3号ダンベルを打ち抜いた。得られたJIS3号ダンベルの引張り強度(100%引張り応力)を測定し、その結果を表2に示す。

比較例2

反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー(b)、(c)を用いて表1に示す配合の硬化性組成物を作成した。得られた硬化性組成物より3mm厚のシートを作成し、表面をスパチュラで触っても配合物が付着しなくなるまでの時間(皮張り時間)を測定し、その結果を表2に示す。

【0045】

【表1】

	商品名	メーカー	(phr)
ポリマー			100
可塑剤	DIDP	新日本理化(株)	55
炭酸カルシウム	白艶華CCR	白石工業(株)	120
酸化チタン	タイパーR820	石原産業(株)	20
チクソ性付与剤	ディスパー6500	楠本化成(株)	2
脱水剤	A171	日本ユニカー(株)	2
接着性付与剤	A1120	日本ユニカー(株)	3
触媒	カタストU-220	日東化成(株)	2

【0046】

* * 【表2】

		実施例	比較例	
使用ポリマー		(a)	(b)	(c)
100%引張り応力	MPa	1.25	1.13	0.72
皮張り時間	min	47	112	53

【0047】

【発明の効果】これまでの反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを有する硬化性組成物では不可能であっ 20

た、高引張り強度と速硬化の両方を備えた硬化性組成物を得る事ができる。